(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68626 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 307/60

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02496

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. März 2001 (06.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 11 309.5 10. März 2000 (10.03.2000) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WEIGUNY, Jens** [DE/DE]; Kausch-Strasse 4a, 67251 Freinsheim (DE). **STORCK, Sebastian** [DE/DE]; Am oberen Luisenpark 2, 68165 Mannheim (DE). **TENTEN, Andreas** [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 67487 Maikammer (DE). **RUPPEL, Wilhelm** [DE/DE]; Menzelstrasse 1, 68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MALEIC ACID ANHYDRIDE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID

(57) **Abstract:** A method for producing maleic acid anhydride by heterogeneous catalytic gas phase oxidation of hydrocarbons comprising at least four carbon atoms with gases containing oxygen in the presence of a volatile phosphorus bond on a catalyst containing vanadium, phosphorus and oxygen in a multitube fixed-bed reactor unit consisting of at least two successive cooled reaction areas, wherein the temperature of the first reactor area is 350 - 450 °C and the temperature of the second and other reaction area is 350 - 480 °C, the difference in temperature between the hottest and coldest reaction area being at least 2 °C.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung an einem Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltendem Katalysator in einer mindeestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweisenden Rohrbündelreaktor-Einheit, bei dem die Temperatur der ersten Reaktionszone 350 bis 450 °C und die Temperatur der zweiten und weiteren Reaktionszone 350 bis 480 °C beträgt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der heissesten und der kältesten Reaktionszone mindestens 2 °C beträgt.

WO 01/68626 A1

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung an einem Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltendem Katalysator in einer mindestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweisenden Rohrbündelreaktor-Einheit.

Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von γ-Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff in einem Rohrbündelreaktor an einem Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff-enthaltendem Katalysator ist allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1999 Electronic Release, Chapter "MALEIC AND FUMARIC ACID - Maleic Anhydride" beschrieben. Im allgemeinen werden Benzol oder C_4-Kohlenwasserstoffe, wie 1,3-Butadien, n-Butene oder n-Butan eingesetzt. Die Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff-enthaltenden Katalysatoren, welche im folgenden als "VPO-Katalysatoren" bezeichnet werden, werden unpromotiert (siehe US 4,429,137, US 4,562,268, US 5,641,722 und US 5,773,382) oder promotiert (siehe US 5,011,945, US 5,158,923 und US 5,296,436) eingesetzt. Nach US 4,562,268, Beispiel 18, wurde eine maximale Raum/Zeit-Ausbeute von 76 g/lh, d.h. 76 g Maleinsäureanhydrid pro l Katalysator und Stunde erreicht. Unter Raum/Zeit-Ausbeute ist die unter kontinuierlicher Verfahrensweise je Stunde und Volumen der eingesetzten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Menge an Wertprodukt, d.h. an Maleinsäureanhydrid, in Gramm zu verstehen.

Die wichtigste Zielsetzung der heterogenkatalytischen Gasphasenoxidationen von Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum/Zeit-Ausbeute über einen langen Zeitraum von mehreren Monaten, zu erzielen.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

So wurde bereits in US 3,296,282 erkannt, daß die Desaktivierung des VPO-Katalysators durch Zugabe einer organischen Phosphorverbindung zurückgedrängt werden kann. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Phosphorverbindung nach Unterbrechung der Oxidationsreaktion zugeführt wurde. Bei der Oxidation von 2-Buten konnte eine maximale Raum/Zeit-Ausbeute von 77 g/lh erreicht werden (siehe Beispiel 1 im Zitat).

Die Offenlegungsschrift EP-A-0 123 467 lehrt, daß die Zugabe der Phosphorverbindung auch kontinuierlich während der Oxidationsreaktion unter Zugabe von Dampf erfolgen kann. Bei der Oxidation von n-Butan wurde eine Raum/Zeit-Ausbeute von 68 g/lh erreicht (siehe Beispiel 1 im Zitat).

Im US-Patent 4,515,899 wurde erkannt, daß durch Zugabe einer Phosphorverbindung die Aktivität des VPO-Katalysators gedämpft wird. Somit ist eine höhere Kohlenwasserstoff-Belastung bei verbesserter Selektivität möglich, was zu einer erhöhten Raum/Zeit-Ausbeute führt. Bei der Oxidation von n-Butan wurde eine Raum/Zeit-Ausbeute von 90 g/lh erreicht (siehe Beispiel 3 im Zitat).

Das US-Patent 5,185,455 offenbart eine Optimierung der Verfahrensparameter bei der Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid an einem VPO-Katalysator in stetiger Gegenwart von Trimethylphosphat und Wasserdampf. Die maximal erreichte Raum/Zeit-Ausbeute betrug 104 g/lh (siehe Beispiel 2 im Zitat).

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu Maleinsäureanhydrid verläuft stark exotherm und wird von einer Vielzahl möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet. Mit zunehmender Kohlenwasserstoff-Belastung, welche zur Erzielung einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute anzustreben ist, nimmt daher bei gleichbleibendem Kohlenwasserstoff-Umsatz infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung ab.

In der Offenlegungsschrift EP-A-0 099 431 wurde vorgeschlagen, dem genannten Effekt der verminderten Selektivität bei erhöhter Wärmeproduktion durch Einsatz einer strukturierten, d.h. bezüglich Aktivität angepaßten Katalysatorschüttung zu entgegnen. Die niedrigste Katalysatoraktivität befindet sich am Reaktoreingang, die höchste am Reaktorausgang. Dazwischen kann sie kontinuierlich oder in Stufen variieren. Zur gezielten Einstellung der Katalystoraktivitäten lehrt die Offenlegungsschrift im wesentlichen die Verdünnung der aktiven Katalysatorpartikel mit Inertmaterial und den Einsatz verschieden aktiver Katalysatoren und gegebenenfalls Mischungen davon.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

US-Patent US 5,011,945 beschreibt den Einsatz einer strukturierten Katalysatorschüttung in der Oxidation von n-Butan an einem VPO-Katalysator in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung, wobei das nicht-umgesetzte n-Butan nach Abtrennung von Maleinsäureanhydrid und Nebenprodukten wieder rückgeführt wird. Die niedrigste Katalysatoraktivität befindet sich am Reaktoreingang, die höchste am Reaktorausgang. Es wurde eine Raum/Zeit-Ausbeute von maximal 95 g/lh beschrieben.

WO 93/01155 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan an einem VPO-Katalysator in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung, bei dem die Katalysatoraktivität mit der Temperatur und der n-Butan-Konzentration in Fließrichtung des Gases so variiert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch hohe Aktivität in einem Bereich von niedriger Temperatur und geringer n-Butan-Konzentration innerhalb des Bettes gefördert wird und durch eine niedrige Aktivität in einem kritischen Bereich innerhalb des Bettes, wo die Kombination aus Temperatur und n-Butan-Konzentration zu einem übermäßigen ansteigen von Umsatz und Reaktionstemperatur führen würde, beschränkt wird. Die maximal erreichte Raum/Zeit-Ausbeute betrug 129 g/lh (siehe Beispiel 6 im Zitat).

Wellauer et al., Chem. Eng. Sci. Vol. 41, No. 4 (1986), Seite 765 bis 772, beschreibt ein Simulationsmodell zur Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid auf Basis experimenteller Daten eines bekannten Katalysators. Unter Zugrundelegung einfacher Modellvorstellungen wurde das Heißpunktmaximum, d.h. die maximale, durch die exotherme Reaktion hervorgerufene Temperatur in der Katalysatorschüttung, als kritische Größe in Bezug auf die Ausbeute identifiziert. Die Publikation lehrt zwei Maßnahmen zur Optimierung des Verfahrens: (a) den Einsatz zweier Katalysatorschüttungen mit einer niedrigen Aktivität am Reaktoreingang und einer hohen Aktivität am Reaktorausgang und (b) die Einstellung zweier unterschiedlicher Salzbadtemperaturen. Selbst durch rechnerische Optimierung wurde gegenüber dem Vergleichsverfahren mit einer Katalysatorschüttung bei einer konstanten Salzbadtemperatur lediglich eine Erhöhung der experimentell bestimmten Raum/Zeit-Ausbeute von 60 g/lh auf 62 g/lh für (a) und 63 g/lh für (b) erhalten (siehe Tabelle 2 im Zitat).

Erfindungsgemäß wurde erkannt, daß unter den in Wellauer et al. offenbarten Bedingungen die n-Butan-Belastung des Katalysators nicht mehr wesentlich erhöht werden kann, da die Temperatur der Heißpunktmaxima deutlich steigen würde. Dies wiederum hätte eine

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

deutliche Verringerung der Selektivität und somit eine deutliche Abnahme der Ausbeute und Raum/Zeit-Ausbeute zur Folge.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff zu entwickeln, welches bei hoher Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators einen hohen Umsatz, eine hohe Selektivität sowie eine hohe Ausbeute an Wertprodukt und daher eine deutlich höhere Raum/Zeit-Ausbeute als nach Stand der Technik ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine flexible Reaktionsführung zu finden, welche auch bei Schwankungen in der Menge, Qualität oder Reinheit der Ausgangsstoffe oder bei einer fortschreitenden Katalysatordesaktivierung eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute über einen langen Zeitraum hinweg ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung an einem Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltendem Katalysator in einer mindestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweisenden Rohrbündelreaktor-Einheit gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur der ersten Reaktionszone 350 bis 450°C und die Temperatur der zweiten und weiteren Reaktionszone 350 bis 480°C beträgt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und der kältesten Reaktionszone mindestens 2°C beträgt.

Unter dem Begriff Rohrbündelreaktor-Einheit ist eine Einheit aus mindestens einem Rohrbündelreaktor zu verstehen. Ein Rohrbündelreaktor besteht wiederum aus mindestens einem Reaktorrohr, welches zur Beheizung und/oder Kühlung von einem Wärmeträgermedium umgeben ist. Im allgemeinen enthalten die technisch eingesetzten Rohrbündelreaktoren wenige hundert bis mehrere zehntausend parallel-geschaltete Reaktorrohre. Sind mehrerer einzelne Rohrbündelreaktoren (im Sinne von Rohrbündelreaktor-Apparaten) parallel-geschaltet, so sind diese als Äquivalent eines Rohrbündelreaktors zu verstehen und im folgenden im Begriff Rohrbündelreaktor enthalten.

Besteht die Rohrbündelreaktor-Einheit aus mehreren Rohrbündelreaktoren, beispielsweise zwei, drei, vier oder mehr, so sind diese hintereinandergeschaltet. Im allgemeinen sind die Rohrbündelreaktoren dann in direkter Folge hintereinandergeschaltet, d.h. der Ausgangsstrom des einen Rohrbündelreaktors wird direkt

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

in den Eingang des folgenden geleitet. Es ist aber auch möglich, zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren Masse und/oder Energie ab- und/oder zuzuführen. So kann beispielsweise ein Teil des Gasstroms oder eine Komponente davon entnommen oder ein weiterer Gasstrom zugeführt werden oder der vorhandene Gasstrom durch einen Wärmetauscher geleitet werden.

Wesentlich beim erfindungsgemäßen Verfahren ist der Einsatz einer Rohrbündelreaktor-Einheit, welche mindestens zwei aufeinanderfolgende Reaktionszonen aufweist und bei den zuvor genannten Temperaturen unter Einhaltung der genannten Temperaturdifferenz betrieben wird. Unter dem Begriff Reaktionszone ist ein Bereich innerhalb eines Rohrbündelreaktors zu verstehen, welcher einen Katalysator enthält und bei dem die Temperatur auf einem einheitlichen Wert gehalten wird. Unter der Temperatur einer Reaktionszone wird die Temperatur der in dieser Reaktionszone befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde. Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Unter der ersten, zweiten beziehungsweise weiteren Reaktionszone ist jeweils die in Durchleitungsrichtung des Gases liegende erste, zweite beziehungsweise weitere Reaktionszone zu verstehen.

Je nach Ausführungsform kann ein Rohrbündelreaktor eine, zwei, drei oder noch weitere aufeinanderfolgende Reaktionszonen enthalten. Enthält ein Rohrbündelreaktor mehr als eine Reaktionszone, so werden im allgemeinen räumlich getrennte Temperiermedien eingesetzt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Rohrbündelreaktor-Einheit kann beispielsweise bei

zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen realisiert werden durch

* einen Zweizonenrohrbündelreaktor
* zwei hintereinandergeschaltete Einzonenrohrbündelreaktoren

oder bei drei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen durch

* einen Dreizonenrohrbündelreaktor
* einen Zweizonenrohrbündelreaktor mit einem hintereinandergeschalteten Einzonenrohrbündelreaktor
* einem Einzonenrohrbündelreaktor mit einem hintereinandergeschalteten Zweizonenrohrbündelreaktor

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

* drei hintereinandergeschaltete Einzonenrohrbündelreaktoren.

Die Rohrbündelreaktor-Einheit kann des weiteren auch eine oder mehrere Vorheizzonen enthalten, welche das eintretende Gasgemisch aufheizen. Eine in einem Rohrbündelreaktor integrierte Vorheizzone kann beispielsweise durch mit Inertmaterial gefüllte Reaktorrohre, welche ebenfalls von Wärmeträgermedium umgeben sind, realisiert werden. Als Inertmaterial sind prinzipiell alle Formkörper geeignet, welche chemisch inert sind, d.h. keine heterogenkatalytische Reaktion induzieren oder katalysieren, und welche einen maximalen Druckverlust unterhalb des jeweiligen, maximal tolerierbaren, anlagenspezifischen Wert aufweisen. Geeignet sind beispielsweise oxidische Materialen, wie etwa Al_2O_3, SiC oder metallische Materialien, wie etwa Edelstahl. Als Formkörper seien beispielsweise genannt Kugeln, Tabletten, Hohlzylinder, Ringe, Trilobes, Tristars, Wagenräder, Extrudate, regellos gebrochene Formkörper.

Die Temperatur der in Durchleitungsrichtung ersten Reaktionszone beträgt 350 bis 450°C, bevorzugt 380 bis 440°C und besonders bevorzugt 380 bis 430°C. Die Temperaturen der in Durchleitungsrichtung zweiten und weiteren Reaktionszonen betragen 350 bis 480°C, bevorzugt 380 bis 460°C und besonders bevorzugt 400 bis 450°C. Die Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und der kältesten Reaktionszone beträgt mindestens 2°C. Im allgemeinen befindet sich die heißeste Reaktionszone in Durchleitungsrichtung nach der kältesten Reaktionszone, wobei noch weitere Reaktionszonen dazwischen liegen können. Für die Ausführungsform mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen bedeutet dies, daß die Temperatur der zweiten Reaktionszone um mindestens 2°C über der Temperatur der ersten Reaktionszone liegt.

Für die Ausführungsformen mit drei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen gibt es prinzipiell mehrere erfindungsgemäße Möglichkeiten. Zur Vereinfachung sind im folgenden die Zonen in Durchleitungsrichtung von 1 bis 3 nummeriert und die Temperatur mit T abgekürzt.

a) "T(Zone 2) - T(Zone 1)" erfüllt die erfindungsgemäße Mindest-Temperaturdifferenz, d.h. T(Zone 2) ist die heißeste Temperatur und T(Zone 1) die kälteste, vor der heißesten Zonen befindliche Temperatur. Somit ist T(Zone 3) per Definition niedriger als T(Zone 2).

b) "T(Zone 3) - T(Zone 1)" erfüllt die erfindungsgemäße Mindest-Temperaturdifferenz, d.h. T(Zone 3) ist die heißeste Temperatur und T(Zone 1) die kälteste, vor der heißesten Zonen be-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

findliche Temperatur. Somit liegt T(Zone 2) per Definition zwischen T(Zone 1) und T(Zone 3).

c) "T(Zone 3) - T(Zone 2)" erfüllt die erfindungsgemäße Mindest-Temperaturdifferenz, d.h. T(Zone 3) ist die heißeste Temperatur und T(Zone 2) die kälteste, vor der heißesten Zonen befindliche Temperatur. Somit liegt T(Zone 1) per Definition zwischen T(Zone 2) und T(Zone 3).

Bevorzugt ist Fall (b), bei dem die Temperatur in Durchleitungsrichtung von Zone zu Zone steigt. Dies gilt auch für die Existenz von mehr als drei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen.

Bevorzugt beträgt die Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und der kältesten Reaktionszone mindestens 5°C, besonders bevorzugt mindestens 8°C, ganz besonders bevorzugt mindestens 10°C und insbesondere mindestens 12°C.

Es wurde des weiteren überraschend festgestellt, daß die Ausbeute an Wertprodukt, d.h. an Maleinsäureanhydrid, signifikant von der Temperaturdifferenz der sich einstellenden Heißpunktmaxima abhängt. Unter einem Heißpunktmaximum ist das innerhalb einer Reaktionszone befindliche Maximum der in der Katalysatorschüttung während der chemischen Reaktion gemessenen Temperatur zu verstehen. Im allgemeinen befindet sich das Heißpunktmaximum weder direkt am Beginn, noch direkt am Ende einer Reaktionszone, so daß die Temperatur vor und nach dem Heißpunktmaximum niedriger ist. Ist innerhalb einer Katalysatorschüttung einer Reaktionszone keine Maximaltemperatur vorhanden, d.h. jede Stelle befindet sich auf gleicher Temperatur, so ist diese Temperatur als Heißpunktmaximum heranzuziehen. Mit steigender Temperaturdifferenz zwischen dem Heißpunktmaximum der zweiten oder nachfolgenden Reaktionszone und dem Heißpunktmaximum einer davor liegenden Reaktionszone nimmt die Ausbeute an Wertprodukt zu. Unter dem Heißpunktmaximum der ersten, zweiten beziehungsweise nachfolgenden Reaktionszone ist jeweils das in Durchleitungsrichtung des Gases liegende Heißpunktmaximum der ersten, zweiten beziehungsweise nachfolgenden Reaktionszone zu verstehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein Heißpunktmaximum der zweiten oder nachfolgenden Reaktionszone höher ist als alle Heißpunktmaxima in davor liegenden Reaktionszonen. Für die einfache Ausführungsform mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen bedeutet dies, daß das Heißpunktmaximum der zweiten Reaktionszone höher ist als das der ersten. Für die Ausführungsform mit drei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen bedeutet dies, daß entweder das Heißpunktmaximum der dritten Reaktionszone

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

höher ist als die Heißpunktmaxima der ersten und zweiten, oder daß zumindest das Heißpunktmaximum der zweiten Reaktionszone höher ist das Heißpunktmaximum der ersten.

Als Kohlenwasserstoffe sind im erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, C_4-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C_5-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan, beispielsweise als reines n-Butan oder als Komponente in n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

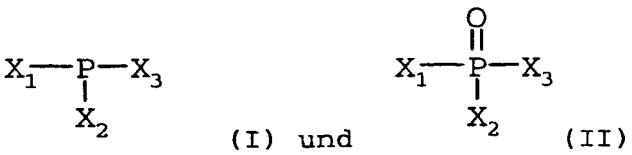
Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im allgemeinen mengengeregelt, d.h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in die Rohrbündelreaktor-Einheit.

Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d.h. z.B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauerstoff-enthaltende Gas wird mengengeregelt zugegeben.

Das durch die Rohrbündelreaktor-Einheit zu leitende Gas enthält im allgemeinen Inertgas. Üblicherweise beträgt der Inertgasanteil zu Beginn 30 bis 90 Vol.-%. Inertgase sind alle Gase, welche nicht direkt zu einer Bildung an Maleinsäureanhydrid beitragen, wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte und nicht-oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier Kohlenstoffatomen (z.B. Methan, Ethan, Propan, Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein, Crotonaldehyd, Acrylsäure) und deren Mischungen. Im allgemeinen wird das Inertgas über das Sauerstoff-enthaltende Gas in das System eingebracht. Es ist aber auch möglich, weitere Inertgase separat zuzuführen. Eine Anreicherung mit weiteren Inertgasen, welche beispielsweise aus der Partialoxidation der Kohlen-

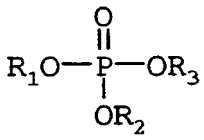
wasserstoffe stammen können, ist über eine partielle Rückführung des gegebenenfalls aufbereiteten Reaktionsaustrags möglich.

Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, mindestens 0,1 Volumen-ppm, d.h. $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ Volumenanteile der flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphor-enthaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Konzentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Beispielsweise seien die allgemeinen Formeln (I) und (II) genannt


(I) und

(II)

wobei X^1, X^2 und X^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1- bis C_6-Alkyl, C_3-bis C_6-Cycloalkyl, C_6- bis C_{10}-Aryl, C_1- bis C_6-Alkoxy, C_3-bis C_6-Cycloalkoxy und C_6- bis C_{10}-Aroxy bedeuten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III)


(III)

wobei R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1- bis C_6-Alkyl, C_3-bis C_6-Cycloalkyl und C_6- bis C_{10}-Aryl bedeuten. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (III), bei denen R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1- bis C_4-Alkyl bedeuten, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, vorzugsweise Tri-(C_1- bis C_4-alkyl)-phoshat. Ganz besonders bevorzugt sind Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von Normaldruck (z.B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z.B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen. Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren all diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfaßt. So können beispielsweise Katalysatoren eingesetzt werden, welche keine Promotoren enthalten, wie beispielsweise in US 5,275,996, US 5,641,722, US 5,137,860, US 5,095,125, US 4,933,312 oder EP-A-0 056 901 beschrieben.

Des weiteren können Katalysatoren eingesetzt werden, welche außer Vanadium, Phosphor und Sauerstoff noch weitere Komponenten enthalten. Prinzipiell können Komponenten, enthaltend Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems zugesetzt werden. Der Gehalt an Zusätzen beträgt im fertigen Katalysator im allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, jeweils als Oxid gerechnet. Beispiele sind den Schriften WO 97/12674, WO 95/26817, US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 oder US 4,795,818 zu entnehmen. Bevorzugte Zusätze sind Verbindungen der Elemente Kobald, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium, Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nikkel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut.

Geeignete Katalysatoren können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z.B. V_2O_5) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z.B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z.B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen.

b) Isolierung des gebildeten VPO-Katalysator-Precursors (z.B. durch Filtration oder Eindampfung).

c) Trocknung des VPO-Katalysator-Precursors, gegebenenfalls beginnende Präformierung duch zusätzliche Wasserabspaltung aus dem VPO-Gemisch.

d) Formgebung (z.B. Tablettierung, gegebenfalls Zugabe eines sogenannten Gleitmittels wie etwa Graphit sowie gegebenenfalls Zugabe eines sogenannten Porenbildners, wie etwa Stearinsäure).

e) Präformierung des VPO-Katalysator-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, enthaltend Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf. Durch

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepaßte Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasatmosphären kann die Katalysator-Performance beeinflußt werden.

Werden Zusätze verwendet, so können sie prinzipiell in jeder Stufe der Katalysatorherstellung zugesetzt werden, sei es als Lösung, Feststoff oder gasförmige Komponente. Vorteilhafterweise werden die Zusätze bereits in Schritt (a) der obigen allgemeinen Beschreibung bei der Herstellung des VPO-Katalysator-Precursors zugegeben.

Im allgemeinen sind die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren charakterisiert durch ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, bevorzugt von 0,9 bis 1,2 und besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,1. Die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums beträgt im allgemeinen +3,9 bis +4,4 und bevorzugt 4,0 bis 4,3. Die eingesetzten Katalysatoren besitzen im allgemeinen eine BET-Oberfläche von 10 bis 50 m^2/g und bevorzugt von 15 bis 30 m^2/g. Sie weisen im allgemeinen ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5 ml/g und bevorzugt von 0,1 bis 0,3 ml/g auf. Die Schüttdichte der eingesetzten Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 kg/l und bevorzugt 0,5 bis 1,0 kg/l.

Die Katalysatoren werden im allgemeinen als Formkörper mit einer mittleren Größe über 2 mm eingesetzt. Aufgrund des zu beachtenden Druckverlustes während der Ausübung des Verfahrens sind kleinere Formkörper in der Regel ungeeignet. Als geeignete Formkörper seien beispielsweise genannt Tabletten, Zylinder, Hohlzylinder, Ringe, Kugeln, Stränge, Wagenräder oder Extrudate. Besondere Formen, wie beispielsweise "Trilobes" und "Tristars" (siehe EP-A-0 593 646) oder Formkörper mit mindestens einer Einkerbung an der Außenseite (siehe US 5,168,090) sind ebenfalls möglich.

Im allgemeinen werden sogenannte Vollkatalysatoren eingesetzt, d.h. der gesamte Katalysatorformkörper besteht aus der VPO-haltigen Aktivmasse, inklusive eventueller Hilfsmittel, wie etwa Graphit oder Porenbildner, sowie weiterer Komponenten. Des weiteren ist es möglich, die Aktivmasse auf einen Träger, beispielsweise einem anorganischen, oxidischen Formkörper, aufzubringen. Derartige Katalysatoren werden in der Regel als Schalenkatalysatoren bezeichnet.

Bezüglich des Einsatzes des Katalystors im erfindungsgemäßen Verfahren sind verschiedene Varianten möglich. Im einfachsten Fall werden alle Reaktionszonen der Rohrbündelreaktor-Einheit mit der gleichen Katalysatorschüttung befüllt. Unter Katalysatorschüttung ist Katalysatormaterial zu verstehen, welches pro Volumeneinheit

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

im Mittel die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Aktivität besitzt. Eine Katalysatorschüttung kann sich zusammensetzen aus Formkörpern des gleichen Katalysators, aus Formkörpern einer Mischung verschiedener Katalysatoren oder auch aus Formkörpern (gleicher Katalysator oder Mischung verschiedener Katalysatoren), welche mit einem Inertmaterial durchmischt, d.h. "verdünnt" sind. In einer zweiten Variante werden in verschiedenen Reaktionszonen verschiedene Katalysatorschüttungen eingesetzt. So ist es gegebenenfalls vorteilhaft, in der ersten oder einer/mehrerer der vorderen Reaktionszonen eine weniger aktive Katalysatorschüttung einzusetzen und in einer/mehrerer der hinteren Reaktionszonen eine aktivere Katalysatorschüttung zu verwenden. Des weiteren ist es auch möglich, innerhalb ein und derselben Reaktionszone verschiedene Katalysatorschüttungen einzusetzen. Auch bei dieser Variante ist es gegebenenfalls vorteilhaft, in der Nähe des Reaktoreingangs eine weniger aktive Katalysatorschüttung einzusetzen und in Durchleitungsrichtung dahinter, eine aktivere Katalysatorschüttung zu verwenden.

Die einzelnen Reaktionszonen können in einem Rohrbündelreaktor als sogenannten Mehrzonenrohrbündelreaktor als auch in mehreren, hintereinandergeschalteten Rohrbündelreaktoren, welche ihrerseits wiederum eine oder mehrer Reaktionszonen enthalten können, realisiert werden. Unter dem Begriff Mehrzonenrohrbündelreaktor ist ein Rohrbündelreaktor zu verstehen, welcher mindestens zwei Kreisläufe für Wärmeträgermedien enthält und eine gezielte Einstellung unterschiedlicher Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen ermöglicht. Technisch können "Mehrzonenrohrbündelreaktoren" beispielsweise realisiert werden durch Ausbildung mehrerer thermisch isolierter Kreisläufe für Wärmeträgermedien, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt. Der Reaktorkorpus (1) enthält die einzelnen Reaktorrohre (2), welche eingangsseitig und ausgangsseitig mit einer Lochplatte (3) verschweißt sind. Zwischen den beiden Lochplatten befinden sich nun weitere, thermisch isolierte Lochplatten (4), welche den Bereich des Wärmeträgermediums in mehrere getrennte Abschnitte aufteilen. Jeder Abschnitt besitzt zweckmäßigerweise eine separate Kreislaufpumpe bzw. Umwälzvorrichtung und einen separaten Wärmetauscher.

Fig. 1a zeigt schematisch einen Zweizonenrohrbündelreaktor, Fig. 1b einen Dreizonenrohrbündelreaktor. Die Wärmeträgermedien können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Gasgemisches im Gleichstrom, wie in Fig. 1a und 1b dargestellt, oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich können erfindungsgemäß in den einzelnen Zonen auch unterschiedliche Strömungsrichtungen der Wärmeträgermedien vorliegen. Als Wär-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

meträgermedien werden bevorzugt Salzschmelzen eingesetzt. Die Aufteilung der einzelnen Reaktionszonen kann in gleichmäßigen Abständen erfolgen, sie kann aber auch deutlich davon abweichen.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung einer Rohrbündelreaktor-Einheit mit zwei, drei oder vier aufeinanderfolgenden Reaktionszonen. Bevorzugt ist der Einsatz eines Zweizonenrohrbündelreaktors, eines Dreizonenrohrbündelreaktors oder eines Vierzonenrohrbündelreaktors. Besonders bevorzugt ist die Durchführung mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen, wobei bei dieser Ausführungsform der Einsatz eines Zweizonenrohrbündelreaktors besonders bevorzugt ist. Geeignete technische Ausführungsformen sind beispielsweise in den Schriften DE-A 22 01 528, DE-A 25 13 405, DE-A 28 30 765, DE-A 29 03 582, US 3,147,084 und EP-A 0 383 224 beschrieben. An dieser Stelle sei auf den in der Offenlegungsschrift DE-A 22 01 528 offenbarten speziellen Zweizonenreaktor hingewiesen, der die Möglichkeit beeinhaltet, vom heißeren Wärmeträgermedium der "hinteren" Reaktionszone eine Teilmenge an das kältere Wärmeträgermedium der "vorderen" Reaktionszone abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen zu ermöglichen.

Man kann auch in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung des Wärmeträgermediums noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelnen Reaktionszonen einem, wie in den Offenlegungsschrift EP-A 0 700 714 oder EP-A 0 700 893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeträgermediums resultiert.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgemisch vor Kontakt mit dem Katalysator auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorgewärmt, beispielsweise in einer sogenannten Vorheizzone.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Reaktorrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm. Die Anzahl der Reaktorrohre je Rohrbündelreaktor liegt üblicherweise im Bereich zwischen 5000 und 35000, obgleich auch eine Anzahl über 35000 bei besonders großen Anlagen realisiert werden kann. Innerhalb des Reaktorkorpus sind die Reaktorrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Als Wärmeträgermedien eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Salzschmelzen, wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrat und/oder Natriumnitrit oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium sowie Legierungen verschiedener Metalle.

Die Eintrittstemperaturen des Wärmeträgermediums betragen erfindungsgemäß für die erste Reaktionszone 350 bis 450°C und für die zweite und jede weitere Reaktionszone 350 bis 480°C, wobei zu beachten ist, daß erfindungsgemäß die Differenztemperatur von der Temperatur der heißesten Reaktionszone minus der Temperatur der in Durchleitungsrichtung vor der heißesten Reaktionszone liegenden, kältesten Reaktionszone mindestens 2°C beträgt.

Das erfindungsgemäßen Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden.

a) "gerader Durchgang"

Die Verfahrensvariante des "geraden Durchgangs" ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 75 bis 95% beträgt und man aus dem Reaktoraustrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt. Das durch den Reaktor geleitete Reaktionsgas, insbesondere die nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffe, wird/werden beim "geraden Durchgang" keiner direkten Rückführung zugeführt. Bevorzugt beträgt der Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 80 bis 90%. Der verbleibende Reststrom, welcher Inertgase, nicht-umgesetzte Kohlenwasserstoffe sowie gegebenenfalls weitere, nicht-abgetrennte Komponenten enthält, wird im allgemeinen aus der Anlage ausgeschleust.

Die Konzentration an Kohlenwasserstoffen beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, bevorzugt 1,0 bis 4,0 vol.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,0 vol.-%. Die Konzentration an Sauerstoff beträgt zu Beginn bevorzugt 5 bis 50 vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 vol.-%. Die Herkunft des eingesetzten Sauerstoffs ist für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell unbedeutend, sofern keine schädlichen Verunreinigungen zugegen sind. Aus einfachen technischen Erwägungen ist als Sauerstoffquelle Luft bevorzugt. Diese kann im einfachsten Fall direkt oder bevorzugt nach einer Partikelreinigung eingesetzt werden. Eine Anreicherung von Sauerstoff, beispielsweise durch Luftverflüssigung und anschließender De-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

stillation oder Druckwechseladsorption, ist prinzipiell möglich.

Die Belastung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen beträgt im allgemeinen mindstens 20 Nl/l·h, bevorzugt mindestens 30 Nl/l·h, besonders bevorzugt mindestens 35 Nl/l·h.

Die Abtrennung von Maleinsäureanhydrid kann beispielsweise durch Absorption in einem geeigneten Absorptionsmittel erfolgen. Geeignete Absorptionsmittel sind beispielsweise Wasser oder organische Lösungsmittel. Bei Absorption in Wasser wird Maleinsäureanhydrid zu Maleinsäure hydratisiert. Bevorzugt ist die Absorption in einem organischen Lösungsmittel. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise die in WO 97/43242 genannten hochsiedenden Lösungsmittel, wie Trikresylphosphat, Dibutylmaleat, hochmolekulares Wachs, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt über 140°C oder Di-C_4-C_8-alkylphthalate, wie etwa Dibutylphthalat. In den genannten Lösungsmitteln werden im allgemeinen auch oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte absorbiert. Die Absorption kann beispielsweise bei einer Temperatur von 60 bis 160°C und einem Druck von 0,1 bis 0,5 MPa abs oder darüber durchgeführt werden. Geeignete Verfahrensweisen sind etwa die Durchleitung des gasförmigen, gegebenenfalls abgekühlten Reaktoraustrags durch einen mit Absorptionsflüssigkeit gefüllten Behälter oder das Versprühen der Absorptionsflüssigkeit im Gasstrom. Entsprechende Methoden zum Auswaschen von Gasströmen sind dem Fachmann bekannt.

b) "Rückführung"

Die Verfahrensvariante der "Rückführung" ist dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 30 bis 60% beträgt, man aus dem Reaktoraustrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und mindestens einen Teil des verbleibenden Stromes oder wenigstens einen Teil der nichtumgesetzten, gegebenenfalls abgetrennten Kohlenwasserstoffe zu den Reaktionszonen rückführt. Bevorzugt beträgt der Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 40 bis 50%.

Die Konzentration an Kohlenwasserstoffen beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, bevorzugt mindestens 2,0 vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 2,5 vol.-%. Die Konzentration an Sauerstoff beträgt zu Beginn bevorzugt 5 bis 60 vol.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 vol.-%. Die Herkunft des einge-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

setzten Sauerstoffs ist für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell unbedeutend, sofern keine schädlichen Verunreinigungen zugegen sind. Aus einfachen technischen Erwägungen stammt der eingesetzte Sauerstoff im allgemeinen aus der Luft, wobei üblicherweise eine Anreicherung des Sauerstoffs erfolgt. Sie kann beispielsweise durch Luftverflüssigung und anschließender Destillation oder einer Druckwechseladsorption erfolgen. Bevorzugt wird ein Sauerstoff-enthaltendes Gas mit einer Konzentration an Sauerstoff von 20 bis 100 vol.-% verwendet.

Die Belastung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen beträgt im allgemeinen mindstens 20 Nl/l·h, bevorzugt mindestens 30 Nl/l·h, besonders bevorzugt mindestens 35 Nl/l·h.

Der integrale Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen, d.h. der auf die gesamte Anlage bezogene Umsatz, beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Variante mit "Rückführung" 80 bis 100%, bevorzugt 90 bis 100%.

Die Abtrennung von Maleinsäureanhydrid kann beispielsweise wie unter (a) beschrieben erfolgen.

Der nach Abtrennung von Maleinsäureanhydrid verbleibende Gasstrom oder wenigstens die darin enthaltenen, nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffe werden bei der Verfahrenvariante mit "Rückführung" mindestens zum Teil zu den Reaktionszonen rückgeführt.

(i) Bei einer Rückführung des Gasstroms ohne Anreicherung der Kohlenwasserstoffe ist es vorteilhaft, einen Teil des Gasstroms aus der Anlage auszuschleusen (sogenannter Purge-Strom), um einer Anreicherung von Verunreinigungen entgegenzusteuern. Der verbleibende Gasstrom kann im allgemeinen zu den Reaktionszonen rückgeführt werden. Die entsprechende Menge an verbrauchtem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff wird wie üblich zugefügt.

(ii) Um beispielsweise die Menge an rückzuführendem Inertgas zu verringern ist es gegebenenfalls von Vorteil, die enthaltenen Kohlenwasserstoffe anzureichern. Je nach Art der eingesetzten Kohlenwasserstoffe können verschiedene Methoden in Betracht gezogen werden. Beispielsweise seien genannt das Auskondensieren oder die Adsorption an geeigneten Adsobentien (z.B. auch in Form einer Druckwechsel- oder Temperaturwechseladsorption). So ist etwa zur Anreicherung von n-Butan eine Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithe mit anschließender De-

sorption bei erniedrigtem Druck und/oder erhöhter Temperatur möglich.

Die beiden beschreibenen Verfahrensvarianten "gerader Durchgang" und "Rückführung" stellen zwei bevorzugte Spezialfälle des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Sie wirken keinesfalls limitierend auf andere mögliche Varianten oder auf die als bevorzugt genannten Verfahrensparameter.

Durch die unabhängige Temperaturführung der verschiedenen Reaktionszonen ist es möglich, auf Schwankungen in der Menge, Qualität oder Reinheit der Ausgangsstoffe oder einer fortschreitenden Katalysatordesaktivierung zielgerichtet zu reagieren und weiterhin eine stabile und hohe Ausbeute an Maleinsäureanhydrid zu erhalten. So ist es beispielsweise möglich, bei einer Katalysatordesaktivierung in der ersten Reaktionszone (z.B. durch Katalysatorgifte, welche die oberen Schichten des VPO-Katalysators desaktivieren oder durch temperaturbedingte Desaktivierung im Bereich des Heißpunktmaximums der ersten Reaktionszone) durch Erhöhung der Temperatur dieser ersten Reaktionszone den Umsatz wieder anzuheben. Des weiteren ist durch die gezielte Einstellung der Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen eine gezielte Einstellung der Umsätze in diesen Reaktionszonen möglich, was einen Einfluß auf die Selektivität und somit auf die Ausbeute bewirkt.

Das gewonnene Maleinsäureanhydrid kann beispielsweise weiterverarbeitet werden zu γ-Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 1,4-Butandiol oder Gemischen davon. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Der Vollständigkeit halber sei auf die beiden Schriften WO 97/43234 (direkte Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Gasphase) und WO 97/43242 (Hydrierung eines Maleinsäure-diesters in der Gasphase) verwiesen.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung eine Verschaltung zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung, umfassend

a) eine mengengeregelte Zufuhr-Einheit für den Kohlenwasserstoff, für das Sauerstoff enthaltende Gas und gegebenenfalls für die Phosphorverbindung,

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

b) eine Rohrbündelreaktor-Einheit, welche mindestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweist und eine unterschiedliche Einstellung der Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen ermöglicht und

c) eine Einheit zur Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls oxygenierter Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte.

Wesentlich bei der erfindungsgemäßen Verschaltung ist die Existenz der in Durchleitungsrichtung aufeinanderfolgenden Einheiten (a), (b) und (c). Die genannten Einheiten können sowohl direkt aufeinanderfolgen als auch indirekt durch Zwischenschaltung weitere Einheiten oder Apparate. Darin eingeschlossen sind auch Apparate und Anschlüsse, welche eine Zu- und/oder Abfuhr von Masse und/oder Energie ermöglichen. Im folgenden seien die drei Einheiten näher beschrieben.

a) Zufuhr-Einheit

Die Zufuhr-Einheit stellt die mengengeregelte Zufuhr des Kohlenwasserstoffs, des Sauerstoff-enthaltenden Gases, gegebenenfalls des Inertgases und gegebenenfalls der Phosphorverbindung sicher.

Die Kohlenwasserstoffe können sowohl flüssig als auch gasförmig dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in der Flüssigphase.

Das Sauerstoff enthaltende Gas sowie gegebenenfalls des Inertgases werden gasförmig zugegeben. Bevorzugt ist die Zugabe nur eines Gases, welches die gewünschte Zusammensetzung aufweist. Für die Verfahrensvariante des "geraden Durchgangs" ist dies bevorzugt Luft, für die Verfahrensvariante der "Rückführung" ist dies bevorzugt ein Gas mit einem höheren Sauerstoff-Gehalt als Luft.

Die flüchtige Phosphorverbindung wird im allgemeinen separat in flüssiger Form zugegeben. Es aber auch möglich, bereits vor der Anlage die flüchtige Phosphorverbindung in gewünschter Menge in den Kohlenwasserstoff zu geben. In diesem Fall entfällt die entsprechende Zugabe-Einheit an der Verschaltung.

Die Reihenfolge der Zugaben ist für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens nicht von Bedeutung. So können alle Ströme in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder beispiels-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

weise auch an einem Ort zusammmen in der Anlage zudosiert werden. Wichtig ist eine intensive Durchmischung vor Eintritt in die erste Reaktionszone. Die Durchmischung kann beispielsweise in einem statischen Mischer, welcher sich zwischen Zufuhr-Einheit und Rohrbündelreaktor-Einheit befindet, erfolgen. Durch entsprechende Einbauten in die Rohrbündelreaktor-Einheit ist aber auch dort die erforderliche Durchmischung durchführbar. Unter diesen Gegebenheiten kann die Zufuhr-Einheit auch direkt im Eingangsbereich der Rohrbündelreaktor-Einheit liegen.

Ist die Verschaltung mit einer Rückführung ausgestattet, so mündet diese noch vor der Durchmischungs-Einheit in den Zufuhr-Gasstrom.

b) Rohrbündelreaktor-Einheit

Die Rohrbündelreaktor-Einheit ist wie voranstehend beschrieben auszugestalten. Insbesondere umfasst diese mindestens zwei aufeinanderfolgende Reaktionszonen, welche eine unterschiedliche Einstellung der Temperaturen ermöglichen. Die einzelnen Reaktionszonen können in einem Rohrbündelreaktor als sogenannten Mehrzonenrohrbündelreaktor als auch in mehreren, hintereinandergeschalteten Rohrbündelreaktoren, welche ihrerseits wiederum eine oder mehrer Reaktionszonen enthalten können, realisiert werden. Bevorzugt enthält die Rohrbündelreaktor-Einheit einen Mehrzonenrohrbündelreaktor, besonders bevorzugt einen Zweizonenrohrbündelreaktor, einen Dreizonenrohrbündelreaktor oder einen Vierzonenrohrbündelreaktor. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz eines Zweizonenrohrbündelreaktors.

c) Einheit zur Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids

Die Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids ist wie voranstehend beschrieben auszugestalten. Insbesondere können hierfür verschiedene Apparate, welche für die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten geeignet sind, eingesetzt werden. Es können auch mehrere gleiche oder verschiedene Apparate zur Abtrennung des Maleinsäureanhydrids zu einer Einheit zusammengefaßt werden.

Ein stark vereinfachtes Blockdiagramm der erfindungsgemäßen Verschaltung für die zwei speziellen Verfahrensvarianten "gerader Durchgang" und "Rückführung" ist in Fig. 2 enthalten.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Fig. 2a zeigt die Variante des "geraden Durchgangs", wobei (1) Zufuhr-Einheit, (2) Rohrbündelreaktor-Einheit und (3) Einheit zur Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids bedeuten. Die Ströme (A), (B), (C) und (D) entsprechen den Zufuhr-Strömen Kohlenwasserstoff, Sauerstoff-enthaltendes Gas, gegebenenfalls Inertgas und gegebenenfalls flüchtige Phosphorverbindung. Die Maleinsäureanhydrid-haltige Lösung, welche aus der Anlage ausgeschleust wird, ist als Strom (E) bezeichnet. Strom (F) entspricht dem verbleibenden Gasstrom, welcher ebenfalls aus der Anlage geleitet wird.

Fig. 2b zeigt die Variante der "Rückführung", wobei die Einheiten (1), (2) und (3) sowie die Ströme (A), (B), (C), (D) und (E) die oben genannten Bedeutungen haben. Strom (G) ist je nach Ausführungsform optional und entspricht dem aus der Anlage auszuschleusenden, sogenannten "Purge-Strom". Ebenfalls optional ist die Einheit (4), welche die Einheit zur Anreicherung des nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffs symbolisiert und einen Abgasstrom (H) beeinhaltet. Der rückgeführte Kohlenwasserstoff-haltige Gasstrom wird der Zufuhr-Einheit (1) zugeführt.

Wie zuvor erwähnt, können die genannten Einheiten sowohl direkt aufeinanderfolgen als auch indirekt durch Zwischenschaltung weitere Einheiten oder Apparate. Beispiele weiterer Einheiten beziehungsweise darin enthaltener Apparate sind, ohne limitierend zu wirken, Wärmetauscher (zum Aufheizen oder Kühlen), Pumpen (zum Fördern von Flüssigkeiten, wie etwa die flüssigen Zuläufe oder die Lösung des abgetrennten Maleinsäureanhydrids) oder Gasverdicher (zum Fördern und Komprimieren von Gasen, wie etwa die gasförmigen Zuläufe oder das rückzuführende Gas bei der Variante mit "Rückführung").

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in einer Rohrbündelreaktor-Einheit mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen im "geraden Durchgang" durch. Die wesentlichsten Charakteristika einer hierfür bevorzugten Verschaltung und des bevorzugten Verfahrens sind im folgenden beschrieben.

Luft als Sauerstoff- und Inertgas-enthaltendes Gas wird mengengeregelt in die Zufuhr-Einheit gegeben. n-Butan wird ebenfalls mengengeregelt, jedoch in bevorzugt flüssiger Form über eine Pumpe zugeführt und im Gasstrom verdampft. Das Verhältnis zwischen den zugeführten Mengen an n-Butan und Sauerstoff wird im allgemeinen entsprechend der Exothermie der Reaktion und der gewünschten Raum/Zeit-Ausbeute eingestellt und ist daher beispielsweise von

der Art und Menge des Katalysators abhängig. Als weitere Komponente wird dem Gasstrom als flüchtige Phosphorverbindung bevorzugt Trialkylphosphat mengengeregelt zugegeben. Die flüchtige Phosphorverbindung kann beispielsweise unverdünnt oder verdünnt in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, zugegeben werden. Die erforderliche Menge der Phosphor-Verbindung ist von verschiedenen Parametern, beispielsweise der Art und Menge des Katalysators oder den Temperaturen und Drücken in der Anlage, abhängig und für jedes System zu adaptieren.

Der Gasstrom wird zur innigen Durchmischung durch einen statischen Mischer und zur Aufheizung durch einen Wärmetauscher geleitet. Der durchmischte und vorgeheizte Gasstrom wird nun zur Rohrbündelreaktor-Einheit geleitet. Diese umfaßt in der besonders bevorzugten Ausführungsform einen Zweizonenrohrbündelreaktor, welcher einen Katalysator enthält, welcher Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfaßt. Der Zweizonenrohrbündelreaktor kann verschiedene technische Ausgestaltungen aufweisen. Es sei daher insbesondere auf die Beispiele in der vorangehenden Beschreibung verwiesen. Alternativ kann der Zweizonenrohrbündelreaktor auch durch Hintereinanderschaltung zweier Einzonenrohrbündelreaktoren bekannter Bauart ersetzt werden. Die relative Aufteilung der beiden Reaktionszonen bezüglich Katalysatorvolumen ist von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Katalysatoraktivität oder den gewünschten Reaktionsbedingungen abhängig und kann vom Fachmann durch einfache Versuche für das jeweilige System angepaßt werden. Die Rohrbündelreaktor-Einheit wird bevorzugt durch zwei Salzschmelzen-Kreisläufe temperiert. Die Temperatur der zweiten Reaktionszone liegt erfindungsgemäß um mindestens 2°C oberhalb der der ersten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die beiden Temperaturen derart eingestellt, daß unter den gegebenen Bedingungen die Temperatur des Heißpunktmaximums der zweiten Reaktionszone über der des Heißpunktmaximums der ersten liegt. Pro Reaktordurchgang wird bevorzugt ein Umsatz von 80 bis 90% erreicht.

Der aus der Rohrbündelreaktor-Einheit stammende Produktgasstrom wird in einem Wärmetauscher heruntergekühlt und der Einheit zur Abtrennung des Maleinsäureanhydrids zugeführt. Die Einheit enthält in der bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Apparat zur absorptiven Entfernung des Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls der oxygenierten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte. Geeignete Apparate sind beispielsweise mit einer Absorptionsflüssigkeit gefüllte Behälter, durch die das heruntergekühlte Austragsgas geleitet wird oder Apparate, in denen die Absorptionsflüssigkeit in den Gasstrom eingesprüht wird. Die Maleinsäureanhydridhaltige Lösung wird zur weiteren Verarbeitung oder zur Isolierung

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

des Wertprodukts aus der Anlage ausgeschleust. Der verbleibende Gasstrom wird ebenfalls aus der Anlage ausgeschleust und gegebenenfalls einer Einheit zur Rückgewinnung des nicht-umgesetzten n-Butans zugeführt.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid mit n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff führt man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in einer Rohrbündelreaktor-Einheit mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen mit einer "Rückführung" mindestens eines Teils des nicht-umgesetzten n-Butans durch. Die Zufuhr-Einheit, die Rohrbündelreaktor-Einheit und die Einheit zur Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids sind prinzipiell wie bei der beschriebenen, bevorzugten Ausführungsform des "geraden Durchgangs" realisiert. Im folgenden sind daher nur die charakteristischen Abweichungen beschrieben.

Sauerstoff wird bevorzugt in Form eines angereicherten Gases mit einem Sauerstoffgehalt über 20 Vol.-%, beispielsweise reinem Sauerstoff aus der Luftzerlegung, eingesetzt. Die Mengen der zugeführten Komponenten n-Butan, Sauerstoff, flüchtige Phosphorverbindung und gegebenenfalls Inertgas sind der entsprechendem Fahrweise und dem eingesetzten Katalysator angepaßt. Pro Reaktordurchgang wird bevorzugt ein Umsatz von 40 bis 50% erreicht. Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls die oxygenierten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte werden wie oben beschrieben abgetrennt und zur weiteren Verarbeitung oder zur Isolierung des Wertprodukts aus der Anlage ausgeschleust. Der Teil des verbleibenden Gasstrom, welcher Inertgase und nicht-umgesetztes n-Butan enthält, wird aus der Anlage ausgeschleust, um einer Aufpegelung von Verunreinigungen entgegenzuwirken. Der größte Teil des Gases wird zur Zufuhr-Einheit rückgeführt, mit den beschriebenen Einsatzstoffen vermischt und erneut der Rohrbündelreaktor-Einheit zugeführt.

Die vorliegenden Erfindung ermöglicht die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff unter Erzielung einer hohen Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators, eines hohen Umsatzes, einer hohen Selektivität, einer hohen Ausbeute an Wertprodukt sowie einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute. Raum/Zeit-Ausbeuten von 150 g/l·h sind problemlos realisierbar. Die vorliegende Erfindung ermöglicht auch bei hohen Kohlenwasserstoff-Belastungen eine lange Lebensdauer des Katalysators.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Ein weiterer, wesentlicher Vorteil der Erfindung liegt in der hohen Flexibilität der Reaktionsführung. Durch die unabhängig voneinander einstellbaren Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen können die Umsätze und Selektivitäten in diesen Reaktionszonen gezielt eingestellt und optimiert werden. Es ist dadurch möglich, auf die verschiedensten Einflüsse, wie beispielsweise Schwankungen in der Menge, Qualität oder Reinheit der Ausgangsstoffe oder einer fortschreitenden Katalysatordesaktivierung, zielgerichtet entgegenzusteuern.

Beispiele

Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders erwähnt, wie folgt definiert:

$$\text{Raum/Zeit-Ausbeute} = \frac{m_{\text{Maleinsäureanhydrid}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

$$\text{Belastung} = \frac{V_{\text{Kohlenwasserstoff}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

$$\text{Umsatz U} = \frac{n_{KW,\text{Reaktor,ein}} - n_{KW,\text{Reaktor,aus}}}{n_{KW,\text{Reaktor,ein}}}$$

$$\text{integraler Gesamtumsatz } U_{ges} = \frac{n_{KW,\text{Anlage,ein}} - n_{KW,\text{Anlage,aus}}}{n_{KW,\text{Anlage,ein}}}$$

$$\text{Selektivität S} = \frac{n_{MSA,\text{Reaktor,aus}}}{n_{KW,\text{Reaktor,ein}} - n_{KW,\text{Reaktor,aus}}}$$

$$\text{integrale Gesamtselektivität } S_{ges} = \frac{n_{MSA,\text{Anlage,aus}}}{n_{KW,\text{Anlage,ein}} - n_{KW,\text{Anlage,aus}}}$$

$$\text{Ausbeute A} = U \cdot S$$

$$\text{integrale Gesamtausbeute } A_{ges} = U_{ges} \cdot S_{ges}$$

$$\text{Selektivität } S^{CO+CO2} = \frac{1}{4} \frac{n_{CO+CO2,\text{Reaktor,aus}} - n_{CO+CO2,\text{Reaktor,ein}}}{n_{KW,\text{Reaktor,ein}} - n_{KW,\text{Reaktor,aus}}}$$

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

$$\text{Selektivität } S_{ges}^{CO+CO2} = \frac{1}{4} \frac{n_{CO+CO2,Anlage,aus} - n_{CO+CO2\,Anlage,ein}}{n_{KW,Reaktor,ein} - n_{KW,Reaktor,aus}}$$

T_p	Temperatur der p-ten Reaktionszone
$T_{p,Heißpunkt}$	Temperatur des Heißpunktmaximums in der p-ten Reaktionszone
$m_{Maleinsäureanhydrid}$	Masse an produziertem Maleinsäureanhydrid [g]
$V_{Katalysator}$	Schüttvolumen Katalysator, summiert über alle Reaktionszonen [l]
t	Zeiteinheit [h]
$V_{Kohlenwasserstoff}$	auf 0°C und 0,1013 MPa abs normiertes Volumen des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase [Nl] (Rechnerische Größe. Liegt ein Kohlenwasserstoff unter diesen Bedingungen in der Flüssigphase vor, so wird über das ideale Gasgesetz das hypothetische Gasvolumen berechnet.)
U	Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang
U_{ges}	integraler Gesamtumsatz an Kohlenwasserstoffen (d.h. auf gesamte Anlage bezogen)
S	Selektivität bzgl. Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang
S_{ges}	integrale Gesamtselektivität bzgl. Maleinsäureanhydrid (d.h. auf gesamte Anlage bezogen)
A	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang
A_{ges}	integrale Gesamtausbeute an Maleinsäureanhydrid (d.h. auf gesamte Anlage bezogen)
S_{CO+CO2}	Selektivität bzgl. CO plus CO_2 pro Reaktordurchgang
$S_{ges,CO+CO2}$	integrale Gesamtselektivität bzgl. CO plus CO_2 (d.h. auf gesamte Anlage bezogen)
$n_{KW,\ Reaktor,\ ein}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktoreingang [mol/h]
$n_{KW,\ Reaktor,\ aus}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktorausgang [mol/h]
$n_{KW,\ Anlage,\ ein}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Eingang der Anlage [mol/h]
$n_{KW,\ Anlage,\ aus}$	Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Ausgang der Anlage [mol/h]
$n_{MSA,\ Reaktor,\ aus}$	Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Reaktorausgang [mol/h]
$n_{MSA,\ Anlage,\ aus}$	Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Ausgang der Anlage [mol/h]

Katalysator 1

In einem 240 l Kessel wurden unter Rühren 11,8 kg 100%ige Orthophosphorsäure in 150 l Isobutanol gelöst und anschließend 9,09 kg Vanadiumpentoxid zugegeben. Diese Suspension wurde 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Isobutanol gewaschen und bei 150°C im Vakuum bei 8 kPa abs (80 mbar abs) getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Pulver 2 Stunden bei 250 bis 300°C in einem Drehrohr behandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 3 Gew.-% Graphit zugegeben und innig vermischt. Das Pulver wurde zu 5x3x2 mm Hohlzylindern tablettiert. Die Hohlzylinder wurden in einem Muffelofen zunächst unter Luft mit 7°C/min auf 250°C und anschließend mit 2°C/min auf 385°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Katalysator für 10 Minuten belassen, bevor die Atmosphäre von Luft auf N_2/H_2O (1:1) umgestellt wurde. Unter der N_2/H_2O-Atmosphäre (1:1) wurde auf 425°C erhitzt und das System für 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Zum Schluß wurde unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Katalysator zeigte eine Schüttdichte von 0,9 l/kg, ein Gesamtporenvolumen von 0,2 ml/g, eine BET-Oberfläche von 17 m^2/g, ein Phosphor/Vanadium-Verhältnis von 1,04 bis 1,05 und eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums von + 4,1.

Anlage 1

Die Versuchsanlage war ausgestattet mit einer Zufuhr-Einheit und einem Reaktorrohr. Der Ersatz eines Rohrbündelreaktors durch ein Reaktorrohr ist im Labor- oder Technikumsmaßstab sehr gut möglich, sofern die Abmessungen des Reaktorrohres im Bereich eines technischen Reaktorrohres liegen. Die Anlage wurde im "geraden Durchgang" betrieben.

Der Kohlenwasserstoff wurde mengengeregelt in flüssiger Form über eine Pumpe zugegeben. Als Sauerstoff-haltiges Gas wurde Luft mengengeregelt zugegeben. Triethylphosphat (TEP) wurde ebenfalls in flüssiger Form, als Lösung von 0,25 Gew.-% TEP in Wasser, mengengeregelt zugegeben.

Die Rohrbündelreaktor-Einheit bestand aus einem Zweizonenreaktorrohr. Die Länge des Reaktorrohrs betrug 6,4 m, der Innendurchmesser 22,3 mm. Innerhalb des Reaktorrohres befand sich in einem Schutzrohr ein Multi-Thermoelement mit 20 Temperaturmeßstellen. Das Reaktorrohr war unterteilt in zwei Reaktionszonen. Beide Reaktionszonen zeigten eine Länge von jeweils 3,2 m. Sie waren von getrennt temperierbaren Wärmeträger-Kreisläufen umgeben. Der

BNSDOCID: <WO__0168626A1_I_>

Rohrbündelreaktor wurde von oben nach unten durchströmt. Die oberen 0,3 m des Reaktorrohres waren mit Inertmaterial gefüllt und bildeten die Vorheizzone. Die erste und zweite Reaktionszone enthielten jeweils 1,0 l des Katalysators 1. Als Wärmeträgermedium wurde eine Salzschmelze eingesetzt. Der Druck am Reaktoreingang betrug bei allen Versuchen 0,1 bis 0,4 MPa abs (1 bis 4 bar abs).

Direkt nach der Rohrbündelreaktor-Einheit wurde gasförmiges Produkt entnommen und der gaschromatographischen on-line Analytik zugeführt. Der Hauptstrom des gasförmigen Reaktoraustrags wurde aus der Anlage ausgeschleust.

Alle Beispiele wurden mit n-Butan als Kohlenwasserstoff an Katalysator 1 in Anlage 1 durchgeführt.

Da die Anlage im "geraden Durchgang" betrieben wurde, sind Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten pro Reaktordurchgang identisch mit den integralen Werten bezogen auf die gesamte Anlage.

Beispiel 1

In Beispiel 1A* wurde der Reaktor als Einzonenrohrbündelreaktor betrieben (nicht erfindungsgemäß). Die Temperaturen beider Reaktionszonen betrugen jeweils 429°C. Der Gasstrom enthielt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, eine n-Butan-Konzentration von 2,0 Vol.-%. Die Belastung des Katalysators mit n-Butan betrug 40 Nl/l·h. Es wurde stetig Triethylphosphat (TEP) als flüchtige Phosphorverbindung in einer Menge von 4 Volumen-ppm, bezogen auf die Gesamtgasmenge zu Beginn, zugeführt. Im Bereich der ersten Reaktionszone wurde ein Heißpunktmaximum von 455°C beobachtet. Bei einem Umsatz U an n-Butan von 85,3% wurde eine Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid von 54,2% erhalten. Daraus ergibt sich eine Raum/Zeit-Ausbeute von 94,9 g/l·h. Die experimentellen Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

In den Beispielen 1B bis 1G wurden die n-Butan-Konzentration beziehungsweise die Belastung des Katalysators erhöht, wobei die beiden Reaktionszonen nun erfindungsgemäß bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben wurden (Zweizonenrohrbündelreaktor). Um bei höheren Belastungen einen ausbeutemindernden Anstieg der Reaktorinnentemperatur entgegenzuwirken, wurde die Temperatur der ersten Reaktionszone gegenüber Beispiel 1A* abgesenkt. Die Temperatur der zweiten Reaktionszone wurde entsprechend den Anforderungen zur Erreichung einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute angepaßt. In Beispiel 1G wurde bei einer Konzentration an n-Butan von

3,0 Vol.-% und einer Belastung des Katalysators von 75 Nl/l·h eine Raum/Zeit-Ausbeute von 149 g/l·h erreicht.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist eine Raum/Zeit-Ausbeute von 149 g/l·h problemlos erreichbar.

Beispiel 2

In Beispiel 2 wurde der Reaktor als Zweizonenrohrbündelreaktor bei einer konstanten Belastung von 50 l/l·h, einer konstanten n-Butan-Konzentration von 2,0 Vol.-% und einer stetigen Zufuhr von Triethylphosphat (TEP) in einer Menge von 4 Volumen-ppm, bezogen auf die Gesamtgasmenge zu Beginn, betrieben. Der Umsatz U betrug während der Versuchsreihe 85±1%. Die beiden Temperaturen der Reaktionszonen T_1 und T_2 wurden variiert und somit auch die Differenz der Temperaturen der beiden Heißpunktmaxima $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Im erfindungsgemäßen Beispiel 2A wurde eine Differenztemperatur zwischen den beiden Reaktionszonen $T_2 - T_1$ von 2°C eingestellt. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Heißpunktmaximum der zweiten Reaktionszone $T_{2,Heißpunkt}$ war gegenüber $T_{1,Heißpunkt}$ noch relativ schwach ausgeprägt und zeigte mit 441°C eine um 21°C niederigere Temperatur als $T_{1,Heißpunkt}$. Dennoch wurde eine Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid von 52,4% erhalten.

Durch Absenkung von T_1 und Erhöhung von T_2 wurde die Differenztemperatur zwischen den beiden Reaktionszonen $T_2 - T_1$ auf Werte größer 2°C erhöht. Im erfindungsgemäßen Beispiel 2C betrug $T_2 - T_1$ beispielsweise 6°C. Durch die geänderte Temperatur-Einstellung wurde der Umsatz in der ersten Reaktionszone vermindert und in der zweiten Reaktionszone erhöht. Dies äußert sich in einer Absenkung der Temperatur des Heißpunktmaximums der ersten Reaktionszone $T_{1,Heißpunkt}$ und einer Erhöhung der Temperatur des Heißpunktmaximums der zweiten Reaktionszone $T_{2,Heißpunkt}$. Die Differenztemperatur $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$ sank dabei auf einen Wert von -12°C, was zu einem Anstieg der Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid auf 53,0% führte.

Durch weitere Absenkung von T_1 und Erhöhung von T_2 konnte eine weitere Absenkung der Temperatur des Heißpunktmaximums der ersten Reaktionszone $T_{1,Heißpunkt}$ und einer Erhöhung der Temperatur des Heißpunktmaximums der zweiten Reaktionszone $T_{2,Heißpunkt}$ erreicht werden. Somit wurden für die Differenztemperatur $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$ Werte von >0°C erreicht. In Beispiel 2E betrug diese +9°C, d.h. das Heißpunktmaximum der zweiten Reaktions-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

zone $T_{2,Heißpunkt}$ lag um 9°C über dem Heißpunktmaximum der ersten Reaktionszone $T_{1,Heißpunkt}$. Die Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid stieg signifikant auf 54,2% an. Gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2A* entspricht dies einer Ausbeutesteigerung von 3,4 rel.-%.

Fig. 3 zeigt die in Beispiel 2 ermittelte Abhängigkeit der Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid von der Differenztemperatur der beiden Heißpunktmaxima $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$. Die Ausbeute nimmt mit steigender Differenztemperatur $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$ stetig zu.

Mit steigender Differenztemperatur der beiden Heißpunktmaxima $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$ nimmt die Ausbeute A an Maleinsäureanhydrid stetig zu. Die höchsten Ausbeuten A werden bei $T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt} > 0°C$ erhalten.

Beispiel 3

Beispiel 3 zeigt die Langzeitstabilität des eingesetzten VPO-Katalysators unter den erfindungsgemäßen Bedingungen bei hoher Raum/Zeit-Ausbeute. Selbst nach über 3300 Betriebsstunden bei einer Konzentration an n-Butan von 3,0 Vol.-% und einer Belastung des Katalysators von 75 Nl/l·h wurde beim erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin eine konstant hohe Raum/Zeit-Ausbeute von 149 bis 150 g/l·h erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht auch nach über 3300 Betriebsstunden bei hoher Belastung eine stabile Fahrweise bei einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute von 149 bis 150 g/l·h.

Beispiel 4

In Beispiel 4 wurde der Reaktor als Zweizonenrohrbündelreaktor bei einer hohen Belastung von 75 Nl/l·h, einer konstanten n-Butan-Konzentration von 3,0 Vol.-% und einer anfänglichen Zufuhr von Triethylphosphat (TEP) in einer Menge von 4 Volumen-ppm, bezogen auf die Gesamtgasmenge zu Beginn, betrieben. Die Temperaturen der beiden Reaktionszonen wurden konstant bei T_1 = 415°C und T_2 = 422°C gehalten.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 dargestellt. Als weiteres Maß für die Aktivität des Katalysators ist die Selektivität der CO- und CO_2-Bildung angegeben. Bei den eingestellten Bedingungen betrug diese zwischen 40,3 und 40,6%. Zur Zeit t_o wurde nun die Zufuhr an TEP gestoppt und in Abständen von etwa einer Stunde die Performance-Daten bestimmt. Bereits eine Stunde nach Einstellung der TEP-Zufuhr konnte eine Abnahme der Maleinsäureanhydrid-Selek-

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

tivität beobachtet werden. Nach etwa 11 Stunden war die Maleinsäureanhydrid-Selektivität von ursprünglich 57,7% auf 54,3% gesunken. Die Selektivität der CO- und CO_2-Bildung stieg signifikant von 40,3 auf 44,3% an. Etwa 12 Stunden nach Abstellung der TEP-Dosierung war die Temperatur des Heißpunktmaximums der ersten Reaktionszone von ursprünglich stabilen 462°C auf über 490°C gestiegen. Eine kontrollierte Durchführung der Reaktion bei hoher Selektivität und Ausbeute war nicht mehr möglich.

Beispiel 4 zeigt, daß besonders bei Hochlastfahrweise mit einer hohen Belastung des Katalysators die Zugabe einer flüchtigen Phosphorverbindung zur Erzielung einer stabilen Reaktionsführung essentiell ist. Ohne Dosierung der Phosphorkomponente oder bei zu geringer Dosierung steigt die Aktivität des VPO-Katalysators an, was zu einem deutlichen Anstieg der Temperatur des Heißpunktmaximums der ersten Reaktionszone $T_{1,Heißpunkt}$, einem deutlichen Anstieg des Umsatzes U und einer Abnahme der Selektivität S führt. Auch ein Durchgehen der Reaktion ist unter diesen Umständen möglich.

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren bei hoher Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators einen hohen Umsatz, eine hohe Selektivität sowie eine hohe Ausbeute an Wertprodukt und daher eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute ermöglicht. Bei der erfindungsgemäßen Gasphasenoxidation von n-Butan an VPO-Katalysatoren ist somit eine Raum/Zeit-Ausbeute von 150 g/l·h problemlos erreichbar. Durch die stabile Reaktionsführung wird dieser hohe Wert auch nach mehreren tausend Betriebsstunden sicher gehalten. Durch eine gezielte Einstellung der Katalysatoraktivitäten, der Katalysatormengen und der Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen ist eine Optimierung der Ausbeute an Maleinsäureanhydrid möglich. So steigt die Ausbeute mit zunehmender Differenztemperatur zwischen dem Heißpunktmaximum der zweiten oder folgenden Reaktionszone und einem Heißpunktmaximum einer davor liegenden Reaktionszone stetig an. Des weiteren bietet das erfindungsgemäße Verfahren eine flexible Reaktionsführung im Hinblick auf die erstrebte hohe Raum/Zeit-Ausbeute, welche auch bei Schwankungen in der Menge, Qualität oder Reinheit der Ausgangsstoffe oder einer fortschreitenden Katalysatordesaktivierung die Möglichkeit zur Optimierung bietet.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

BNSDOCID: <WO___0188626A1_I_>

Tabelle 1: Ergebnisse von Beispiel 1.

Nr.	Konz. n-Butan [vol.-%]	Belastung [Nl/l·h]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	$T_{1,Heißpunkt}$ [°C]	$T_{2,Heißpunkt}$ [°C]	Umsatz U [%]	Selektivität S [%]	Ausbeute A [%]	Raum/Zeit-Ausbeute [g/l·h]
A*	2,0	40	429	429	455	---	85,3	63,5	54,2	94,9
B	2,0	40	424	429	449	443	83,5	65,1	54,4	95,2
C	2,5	50	421	439	457	464	83,6	63,5	53,1	116
D	2,0	50	421	433	448	457	85,6	63,3	54,2	119
E	2,5	62,5	417	425	450	458	80,7	61,2	49,4	135
F	2,7	67,5	413	425	459	465	80,5	57,5	46,3	137
G	3,0	75	412	424	464	466	77,3	59,0	45,6	149

* Vergleichsbeispiel

Während der gesamten Versuchsreihe wurden folgende Parameter konstantgehalten:
Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 4 Volumen-ppm.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Tabelle 2: Ergebnisse von Beispiel 2.

Nr.	T_1 [°C]	T_2 [°C]	$T_2 - T_1$ [°C]	$T_{1,Heißpunkt}$ [°C]	$T_{2,Heißpunkt}$ [°C]	$T_{2,Heißpunkt} - T_{1,Heißpunkt}$ [°C]	Ausbeute A [%]	Raum/Zeit-Ausbeute [g/l·h]
A	424	426	2	462	441	-21	52,4	115
B	424	430	6	460	447	-13	52,9	116
C	422	428	6	457	445	-12	53,0	116
D	422	432	10	450	454	4	53,3	117
E	421	433	12	448	457	9	54,2	119
F	419	435	16	445	462	17	53,8	118

Während der gesamten Versuchsreihe wurden folgende Parameter konstantgehalten:
Umsatz U 85±1%
Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 4 Volumen-ppm
Konzentration an n-Butan = 2,0 Vol.-%
Belastung = 50 Nl/l·h.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_1_>

Tabelle 3: Ergebnisse von Beispiel 3.

Betriebs-stunden [h]	$T_{1,Heißpunkt}$ [°C]	$T_{2,Heißpunkt}$ [°C]	Umsatz U [%]	Selektivität S [%]	Ausbeute A [%]	Raum/Zeit-Ausbeute [g/l·h]
3160	464	466	77,3	58,0	45,6	150
3310	464	467	77,0	59,1	45,5	149

Während der gesamten Versuchsreihe wurden folgende Parameter konstantgehalten:
Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 4 Volumen-ppm
Konzentration an n-Butan = 3,0 Vol.-%
Belastung = 75 Nl/l·h
T1 = 412 bis 423°C
T_2 = 424 bis 426°C

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Tabelle 4: Ergebnisse von Beispiel 4.

Betriebs-stunden	Konz. TEP [Vol.-ppm]	$T_{1,Heißpunkt}$ [°C]	$T_{2,Heißpunkt}$ [°C]	Umsatz U [%]	Selektivität S [%]	$CO+CO_2$-Selektivität S_{CO+CO2} [%]	Ausbeute A [%]	Raum/Zeit-Ausbeute [g/l·h]
t_o-3 h	4	461	n.b.	77,3	57,7	40,6	44,6	146
t_o	4 → 0	461	n.b.	78,2	57,7	40,3	45,1	148
t_o+1 h	0	465	n.b.	78,3	57,7	40,7	45,2	148
t_o+5 h	0	467	n.b.	79,3	56,9	41,1	45,1	148
t_o+7 h	0	469	n.b.	79,9	56,6	41,6	45,2	148
t_o+9 h	0	471	n.b.	80,4	56,1	42,4	45,1	148
t_o+10 h	0	475	n.b.	80,9	55,5	43,0	44,9	147
t_o+11 h	0	482	n.b.	82,0	54,3	44,3	44,5	146
t_o+12 h	0	> 490	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

Während der gesamten Versuchsreihe wurden folgende Parameter konstantgehalten:
Konzentration an n-Butan = 3,0 Vol.-%
Belastung = 75 Nl/l·h
T_1 = 415°C
T_2 = 422°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung an einem Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltendem Katalysator in einer mindestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweisenden Rohrbündelreaktor-Einheit, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der ersten Reaktionszone 350 bis 450°C und die Temperatur der zweiten und weiteren Reaktionszone 350 bis 480°C beträgt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der heißesten und der kältesten Reaktionszone mindestens 2°C beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturdifferenz zwischen der heißestens und der kältesten Reaktionszone mindestens 5°C beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Heißpunktmaximum der zweiten oder nachfolgenden Reaktionszone höher ist als alle Heißpunktmaxima in davor liegenden Reaktionszonen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenwasserstoff n-Butan einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüchtige Phosphorverbindung Tri-(C_1- bis C_4-alkyl)-phosphat einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation bei einem Druck von 0,1 bis 1 MPa abs durchführt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasphasenoxidation in geradem Durchgang betreibt, der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 75 bis 90% beträgt und man aus dem Reaktoraustrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasphasenoxidation unter Rückführung betreibt, der Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang 30 bis 60% beträgt, man aus dem Reaktoraustrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und mindestens einen Teil des verbleibenden Stromes oder wenigstens einen Teil der nichtumgesetzten, gegebenenfalls abgetrennten Kohlenwasserstoffe zu den Reaktionszonen rückführt.

9. Verschaltung zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung, umfassend
 (a) eine mengengeregelte Zufuhr-Einheit für den Kohlenwasserstoff, für das Sauerstoff enthaltende Gas und gegebenenfalls für die Phosphorverbindung,
 (b) eine Rohrbündelreaktor-Einheit, welche mindestens zwei aufeinanderfolgende und gekühlte Reaktionszonen aufweist und eine unterschiedliche Einstellung der Temperaturen der einzelnen Reaktionszonen ermöglicht und
 (c) eine Einheit zur Abtrennung des gebildeten Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls oxygenierter Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte.

10. Verschaltung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrbündelreaktor-Einheit einen Mehrzonenrohrbündelreaktor enthält.

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

FIG.1A

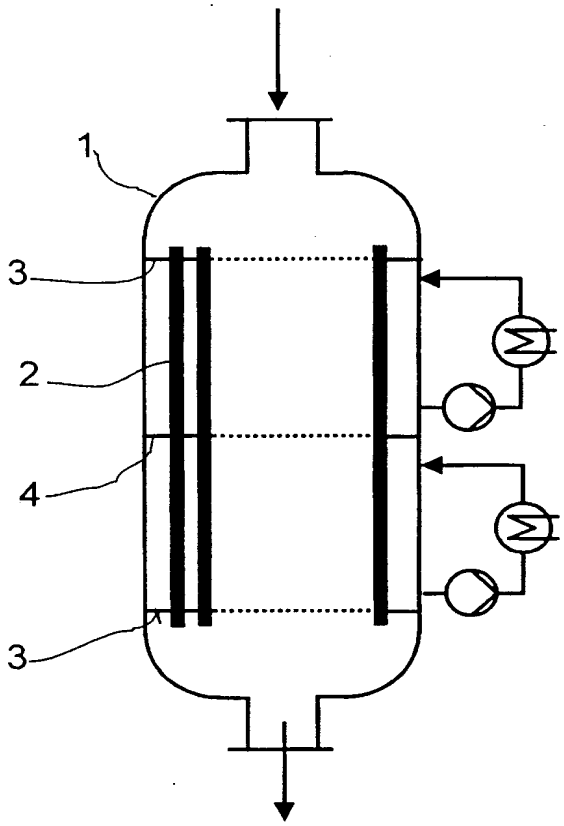


FIG.1B

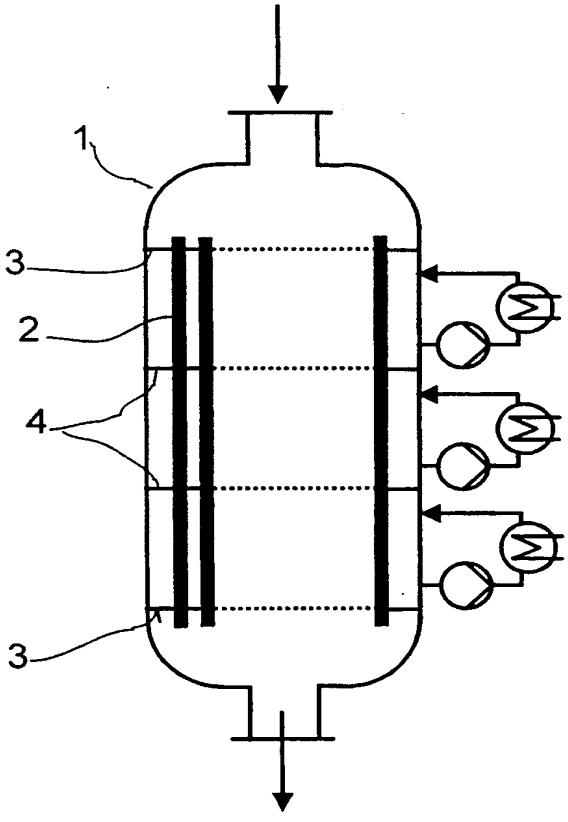


FIG.2A

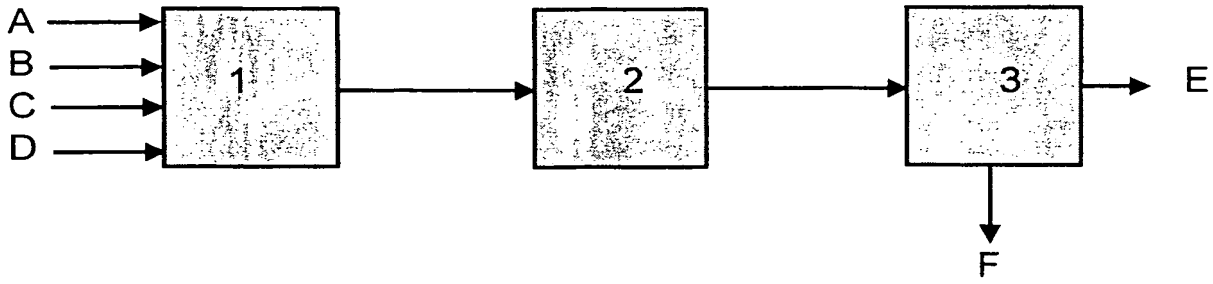
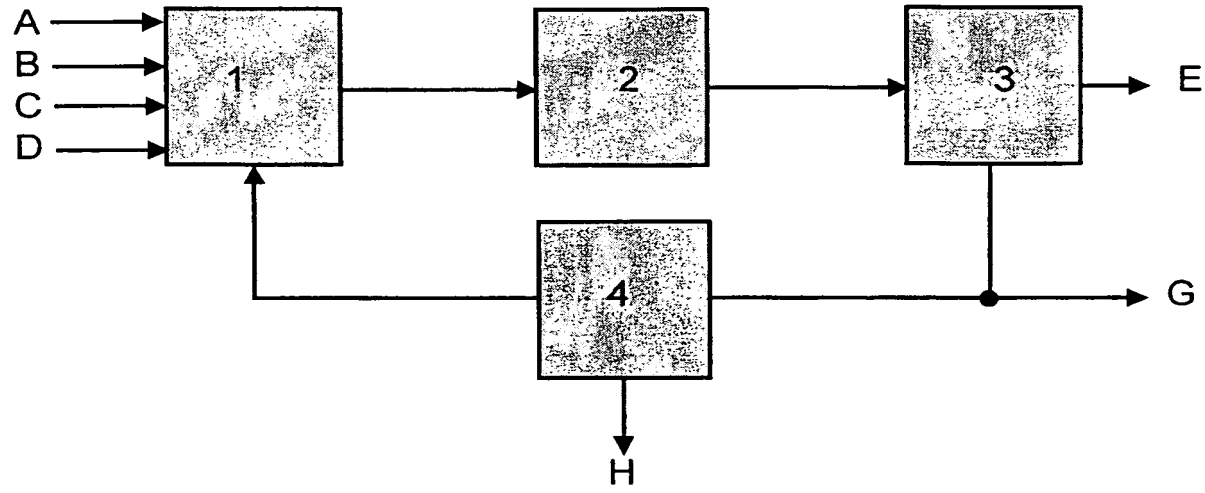
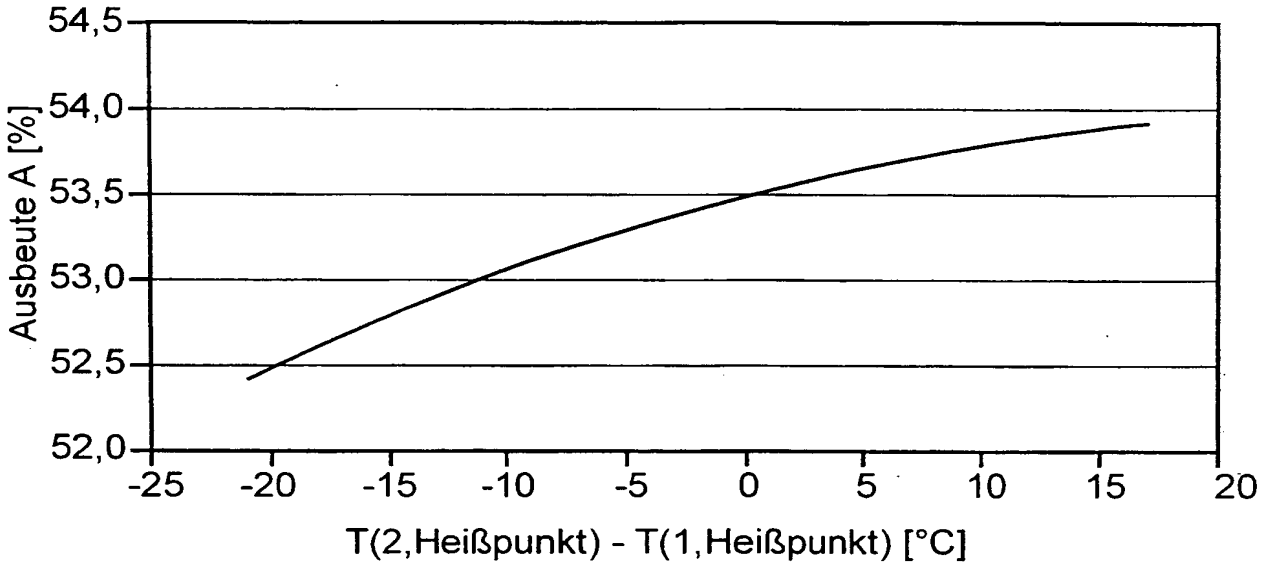


FIG.2B



BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

FIG.3



BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int[illegible]tional Application No
[illegible]EP 01/02496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D307/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 453 951 A (BASF AG) 30 October 1991 (1991-10-30) claims 1-7	1-10
A	WO 93 01155 A (MONSANTO COMPANY) 21 January 1993 (1993-01-21) cited in the application claims 1-39	1-10
A	DE 28 30 765 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 31 January 1980 (1980-01-31) claims 1-22	1-10
A	US 5 021 588 A (R. M. CONTRACTOR) 4 June 1991 (1991-06-04) claims 1-5	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 July 2001	23/07/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Herz, C

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 099 431 A (STANDARD OIL COMPANY) 1 February 1984 (1984-02-01) cited in the application claims 1-17	1-10
A	US 5 011 945 A (H. TAHERI) 30 April 1991 (1991-04-30) cited in the application claims 1-7	1-10
A	US 4 231 943 A (S. G. PARADIS ET AL.) 4 November 1980 (1980-11-04) claims 1-5	1-10
A	T. P. WELLAUER ET AL.: "Optimal Policies in Maleic Anhydride Production Through Detailed Reactor Modelling" CHEM. ENG. SCI., vol. 41, no. 4, 1986, pages 765-772, XP001007273 cited in the application page 771	1-10

1

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/02496

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 453951	A	30-10-1991	DE	4013051 A	07-11-1991
			AT	111906 T	15-10-1994
			CA	2040981 A	25-10-1991
			DE	59102994 D	27-10-1994
			ES	2058974 T	01-11-1994
			JP	4224573 A	13-08-1992
			US	5225574 A	06-07-1993
WO 9301155	A	21-01-1993	AT	174583 T	15-01-1999
			AU	658217 B	06-04-1995
			AU	2317892 A	11-02-1993
			BR	9206256 A	10-10-1995
			CA	2110579 A	21-01-1993
			CN	1068324 A	27-01-1993
			CZ	9302822 A	13-04-1994
			DE	69227906 D	28-01-1999
			DE	69227906 T	01-07-1999
			EP	0593646 A	27-04-1994
			ES	2125902 T	16-03-1999
			HU	66868 A	30-01-1995
			IL	102436 A	31-10-1996
			JP	6508850 T	06-10-1994
			KR	9707913 B	17-05-1997
			MX	9203992 A	01-08-1993
			NZ	243467 A	27-06-1994
			SK	1994 A	07-09-1994
			US	6005121 A	21-12-1999
			ZA	9205058 A	28-04-1993
DE 2830765	A	31-01-1980	NONE		
US 5021588	A	04-06-1991	US	4668802 A	26-05-1987
			CA	1234129 A	15-03-1988
			DE	3665713 D	26-10-1989
			EP	0189261 A	30-07-1986
			JP	6039469 B	25-05-1994
			JP	61191680 A	26-08-1986
EP 99431	A	01-02-1984	DE	3277533 D	03-12-1987
US 5011945	A	30-04-1991	US	5117007 A	26-05-1992
US 4231943	A	04-11-1980	NONE		

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02496

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D307/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 453 951 A (BASF AG) 30. Oktober 1991 (1991-10-30) Ansprüche 1-7	1-10
A	WO 93 01155 A (MONSANTO COMPANY) 21. Januar 1993 (1993-01-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-39	1-10
A	DE 28 30 765 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 31. Januar 1980 (1980-01-31) Ansprüche 1-22	1-10
A	US 5 021 588 A (R. M. CONTRACTOR) 4. Juni 1991 (1991-06-04) Ansprüche 1-5	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 2001	23/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Herz, C

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02496

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
A	EP 0 099 431 A (STANDARD OIL COMPANY) 1. Februar 1984 (1984-02-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17	1-10
A	US 5 011 945 A (H. TAHERI) 30. April 1991 (1991-04-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7	1-10
A	US 4 231 943 A (S. G. PARADIS ET AL.) 4. November 1980 (1980-11-04) Ansprüche 1-5	1-10
A	T. P. WELLAUER ET AL.: "Optimal Policies in Maleic Anhydride Production Through Detailed Reactor Modelling" CHEM. ENG. SCI., Bd. 41, Nr. 4, 1986, Seiten 765-772, XP001007273 in der Anmeldung erwähnt Seite 771	1-10

1

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich... ...en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int ...tionales Aktenzeichen
P... /EP 01/02496

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 453951	A	30-10-1991	DE	4013051	A	07-11-1991
			AT	111906	T	15-10-1994
			CA	2040981	A	25-10-1991
			DE	59102994	D	27-10-1994
			ES	2058974	T	01-11-1994
			JP	4224573	A	13-08-1992
			US	5225574	A	06-07-1993
WO 9301155	A	21-01-1993	AT	174583	T	15-01-1999
			AU	658217	B	06-04-1995
			AU	2317892	A	11-02-1993
			BR	9206256	A	10-10-1995
			CA	2110579	A	21-01-1993
			CN	1068324	A	27-01-1993
			CZ	9302822	A	13-04-1994
			DE	69227906	D	28-01-1999
			DE	69227906	T	01-07-1999
			EP	0593646	A	27-04-1994
			ES	2125902	T	16-03-1999
			HU	66868	A	30-01-1995
			IL	102436	A	31-10-1996
			JP	6508850	T	06-10-1994
			KR	9707913	B	17-05-1997
			MX	9203992	A	01-08-1993
			NZ	243467	A	27-06-1994
			SK	1994	A	07-09-1994
			US	6005121	A	21-12-1999
			ZA	9205058	A	28-04-1993
DE 2830765	A	31-01-1980	KEINE			
US 5021588	A	04-06-1991	US	4668802	A	26-05-1987
			CA	1234129	A	15-03-1988
			DE	3665713	D	26-10-1989
			EP	0189261	A	30-07-1986
			JP	6039469	B	25-05-1994
			JP	61191680	A	26-08-1986
EP 99431	A	01-02-1984	DE	3277533	D	03-12-1987
US 5011945	A	30-04-1991	US	5117007	A	26-05-1992
US 4231943	A	04-11-1980	KEINE			

BNSDOCID: <WO___0168626A1_I_>

THIS PAGE BLANK (USPTO)